DIE NATURWISSENSCHAFTEN

26. Jahrgang 20. Mai 1938 Heft 20

# Das Problem der absoluten Konfiguration optisch aktiver Stoffe.

Von WERNER KUHN, Kiel.

(Schluß[1].)

## III. Absolute Konfiguration bei organischen Verbindungen.

### *a) Methyl-Äthylcarbinol.*

Auch bei organischen Verbindungen geht eine beobachtete optische Drehung auf die Cotton-Effekte zurück, welche an den Absorptionsbanden der Verbindung auftreten. Es beruht dabei der Cotton-Effekt einer gegebenen Absorptionsbande auch hier wieder darauf, daß das der Absorptionsbande entsprechende Schwingungsbild nicht punktförmig lokalisiert, sondern im Molekül ausgebreitet ist, und zwar in solcher Weise, daß die in verschiedenen Teilen des Moleküls zu findenden Komponenten des Schwingungsbildes windschief gegeneinander gerichtet sind (z. B. so wie die Pfeile an den Punkten 1 und 2 der Fig. 8).

Auch hier ist es ein sehr großer Vorteil, wenn wir anstatt der Drehungsbeiträge der sämtlichen im Molekül vorkommenden Absorptionsbanden den Drehungsbeitrag und damit das Schwingungsbild nur einer einzigen Absorptionsbande zu ermitteln brauchen. Auf diesem Wege wollen wir im nachstehenden die absolute Konfiguration des Methyl-Äthylcarbinols ermitteln[2]. Wir werden zeigen, daß der in Fig. 11 dargestellte Antipode der im Sichtbaren rechtsdrehende ist. Wir werden uns dabei ziemlich kurz fassen können:

Aus der im Sichtbaren und Ultravioletten gemessenen Rotationsdispersion können wir schließen, daß das Drehungsvorzeichen im Sichtbaren durch den Drehungsbeitrag einer der OH-Gruppe zuzuordnenden Absorptionsbande beherrscht wird. (Es handelt sich unter den ultravioletten Absorptionsbanden des Moleküls um diejenige Absorptionsbande, welche dem Sichtbaren am nächsten gelegen ist.)

Wir müssen darum nach dem Schwingungsbild fragen, welches diese Absorptionsbande dadurch annimmt, daß die zunächst an der OH-Gruppe lokalisierte Schwingung auf den Rest des Moleküls übergreift. Zuallererst fragen wir dabei nach der Beschaffenheit, welche die optische Schwingung an der OH-Gruppe selbst zunächst besitzt. Viele Autoren würden jetzt sagen: „Die Schwingung an der OH-Gruppe ist zunächst isotrop." Eine solche Annahme würde aber gänzlich oberflächlich sein. Wir wissen nämlich, daß die OH-Gruppe, schon elektrostatisch gesehen, ein Dipolmoment besitzt und gewinkelt ist.

Vom Methylalkohol $CH_3-O\diagdown_H$ wissen wir insbesondere, daß das Dipolmoment in der durch die Atome C, O und H definierten Ebene liegt. Wir wissen ferner, daß die Polarisierbarkeit des Moleküls in dieser Ebene um etwa 30% größer ist als senkrecht dazu. Durch diese Tatsache wird es wahrscheinlich gemacht, daß die Schwingungsrichtung der langwelligsten OH-Absorptionsbande vorzugsweise in der durch die Atome C, O und H definierten Ebene liegt, also aus sterischen Gründen in der $x-y$-Ebene der Fig. 11.

Um den Drehungsbeitrag dieser Absorptionsbande zu finden, müssen wir sehen, wie diese Schwingung auf den Rest des Moleküls übergreift. Zu diesem Zwecke ersetzen wir das zentrale C-Atom, die $CH_3$- und die $C_2H_5$-Gruppe durch isotrope Resonatoren, welche aber dadurch anisotrop

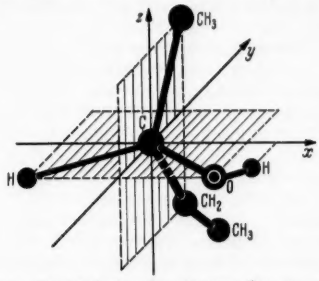



Fig. 11. Rechtsdrehendes Methyl-Äthylcarbinol.

werden, daß sie miteinander wechselwirken. Dabei ist zu beachten, daß diese Resonatoren miteinander in Resonanz stehen. Die aus der Resonanz sich ergebende Wechselwirkung wird genau berechnet[1]. Die an der Stelle der $C_2H_5$-Gruppe lokalisierte Ladung wird dabei als größer (aber mit derselben Frequenz schwingend) angenommen als die an der Stelle der $CH_3$-Gruppe lokalisierte elektrische Ladung.

Die angegebene Schematisierung der $CH_3$- und insbesondere die der $C_2H_5$-Gruppe erhält ihre Berechtigung durch den Hinweis auf folgende experimentellen Tatsachen:

1. Wir können in der Verbindung Fig. 11 die $C_2H_5$-Gruppe durch die Gruppe $-CH_2OH$, $-CH_2Cl$, $-CH_2Br$, $-C_3H_7$ (n-Propyl), $-C\begin{cases}CH_3\\H\\CH_3\end{cases}$ (iso-Propyl), $-C_4H_9$, $-C_5H_{11}$, $-C_6H_{13}$ (n-Hexyl),

[1] Vgl. Heft 19, S. 289.

[2] Einzelheiten und Rechnung siehe l. c. II.

[1] Über eine noch weiter gehende Schematisierung für das Modell des Kohlenstoffgerüstes der Verbindung vgl. unten. Die noch weiter gehende Schematisierung vereinfacht die Rechnung, ohne das Vorzeichen im Endergebnis zu beeinflussen.

ja sogar durch $-C_6H_{11}$ (Cyklo-Hexyl) und durch andere gerade oder verzweigte aliphatische Gruppen, unter Umständen sogar durch ungesättigte Gruppen ersetzen, ohne daß das Drehungsvorzeichen der Verbindung sich ändert, vorausgesetzt, daß der Umtausch der $C_2H_5$-Gruppe gegen die genannten anderen Gruppen ohne Änderung der Anordnung der Substituenten der Fig. 11 vorgenommen wird.

2. Wir können in der Verbindung Fig. 11 gleichzeitig die $CH_3$-Gruppe durch irgendeinen aliphatischen Rest $R_1$, die $C_2H_5$-Gruppe durch einen aliphatischen Rest $R_2$ ersetzen, und wir erhalten dasselbe Drehungsvorzeichen wie bei der Verbindung Fig. 11, falls nur $R_2$ größer als $R_1$ ist.

Das beweist, daß die Eigenschaften der $C_2H_5$-Gruppe der Verbindung Fig. 11 tatsächlich bis zu einem gewissen Grade schematisiert werden dürfen.

Im Gegensatz hierzu ist experimentell bekannt, daß Änderungen an der OH-Gruppe die Größe und das Vorzeichen der optischen Drehung in sehr empfindlicher Weise beeinflussen.

Wenn wir jetzt die Kopplung zwischen der an der OH-Gruppe lokalisierten Schwingung mit den unter sich durch Resonanz gekoppelten C-Atomen berücksichtigen, so erhalten wir ein Übergreifen der OH-Schwingung auf den Rest des Moleküls und damit eine optisch aktive OH-Absorptionsbande. Die genaue Behandlung gibt das erwähnte Resultat, daß die OH-Absorptionsbande der Verbindung Fig. 11 im Langwelligen und damit im Sichtbaren eine positive Drehung liefert. Daher ist das im Sichtbaren positiv drehende Methyl-Äthylcarbinol dem Modell Fig. 11 zuzuordnen.

Ergänzend erwähne ich, daß wir die Schematisierung des Gebildes, welches durch das *Kohlenstoffgerüst* der Verbindung Fig. 11 dargestellt ist, in der begonnenen Richtung noch weitertreiben können. Wir können es z. B. durch einen vom aktiven C-Atom aus gegen die $C_2H_5$-Gruppe schwingenden linearen Resonator ersetzen, wärend wir die Annahme betreffend die C-OH-Gruppe unverändert lassen. Die Rechnung wird dann um ein Vielfaches vereinfacht, liefert aber dasselbe Ergebnis wie die viel mühsamere, vorhin angedeutete Berechnung. Es tritt also zu der experimentell gefundenen Unempfindlichkeit auch eine weitgehende Unempfindlichkeit in theoretischer Hinsicht.

Die experimentelle und auch die theoretische Unempfindlichkeit erstrecken sich allerdings, wie nochmals betont sei, nur auf die dem Kohlenstoffgerüst entsprechenden Näherungen. Die Annahmen über die Anisotropie der OH-Gruppe sind wesentlich. Würden wir die OH-Gruppe als isotrop[1] oder als in Richtung der C-O-Verbindungslinie axial symmetrisch[2] ansehen, so würde die optische Drehung in der ersten und zweiten Näherung verschwinden. Das Drehungsvorzeichen müßte dann durch ein Weitertreiben der Näherungsrechnung gefunden werden.

Ich halte es nicht für berechtigt, die optische Aktivität eines Modells in der dritten oder vierten Näherung zu suchen, unter der Annahme, daß alle Substituenten isotrop seien, wenn es erwiesen ist, daß die Substituenten polar gebaut, gewinkelt und optisch nicht isotrop sind, und wenn damit ein Auftreten von optischer Aktivität schon in einer früheren Näherung zwangläufig verbunden ist.

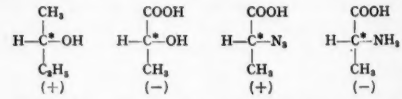
### *b) Weitere organische Verbindungen.*

Mit der absoluten Konfiguration des Methyl-Äthylcarbinols ist die absolute Konfiguration einer großen Reihe weiterer organischer Verbindungen zwangsläufig verknüpft. Es wurde nämlich schon erwähnt, daß man an den einzelnen Substituenten, insbesondere an der $CH_3$- und der $C_2H_5$-Gruppe der Verbindung Fig. 11 chemische Umsetzungen vornehmen kann, ohne die Verknüpfung dieser Gruppen mit dem zentralen C-Atom zu lösen. Jede derartige Reaktion legt, wie man sagt, *die relative Konfiguration* des neu entstehenden Stoffes zum Methyl-Äthylcarbinol fest. Nach einer Festsetzung, welche auf EMIL FISCHER[1] zurückgeht, drücken wir das in der Schreibweise folgendermaßen aus (sterische Projektionsformeln):

1. Wir geben dem rechtsdrehenden Glycerinaldehyd das Formelbild I

2. Einer aktiven Verbindung $HC^*XR_1R_2$ geben wir die Formel

wenn sie dadurch in rechtsdrehenden Glycerinaldehyd übergeht, daß der Substituent $R_1$ unter Erhaltung der Anordnung in CHO, der Substituent $R_2$ gleichzeitig in $CH_2OH$ und X in OH übergeführt wird. Auf Grund eines sehr umfangreichen Tatsachenmaterials[2] geben wir in diesem Sinne beispielsweise den nachstehenden, optisch aktiven Verbindungen die folgenden Konfigurationsformeln:



Da wir nun nach dem Vorstehenden das +-Methyl-Äthylcarbinol dem Modell Fig. 11 zuordnen sollen, können wir jetzt, unter Weglassung

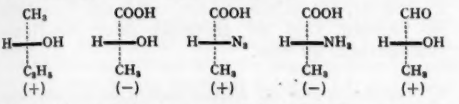
[1] Diese Annahme macht S. F. BOYS, Proc. roy. Soc. London A **144**, 655, 675 (1934), und in ähnlichen Fällen auch M. BORN, Proc. roy. Soc. London A **150**, 84 (1935). Weiteres über diese Arbeiten siehe l. c. II sowie Anm. 1 S. 309.

[2] Diese Annahme macht I. G. KIRKWOOD, J. chem. Phys. 5, 479 (1937).

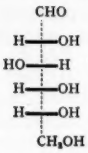
[1] E. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2683 (1891).

[2] Vgl. die ausführliche Übersicht bei K. FREUDENBERG, Stereochemie S. 662ff. 1932.

des zentralen C-Atoms (*), die Formeln für diese Verbindungen auch so schreiben:



Die mit punktierten vertikalen Geraden verbundenen Substituenten sind *hinter*, die horizontal nebeneinander erscheinenden Substituenten (in der Formel durch eine ausgezogene Horizontale verbunden) *vor* der Papierebene zu denken. Zu den weiteren Verbindungen, deren genaues räumliches Modell damit ebenfalls festgelegt ist, gehören beispielsweise noch die d-Glukose:



ebenso die sämtlichen weiteren Zucker, die Mandelsäure

und weitere Verbindungen.

Beim Übergang zum räumlichen Modell sind also in den EMIL FISCHERschen Projektionsformeln die horizontal neben dem asymmetrischen C-Atom stehenden Substituenten in Richtung nach dem Beschauer zu aus der Papierebene herauszunehmen. Eine derartige Vorschrift ist, um eine vorläufige Festsetzung zu haben, schon von E. FISCHER (l. c.) gegeben worden; die Festsetzung erfolgte im Jahre 1891 in voller Klarheit darüber, daß es sich um eine *willkürliche* Festsetzung handelte und daß die Wahrscheinlichkeit, das Richtige zu treffen, genau gleich 50% war. Nach der vorstehenden Betrachtung ist kein Grund vorhanden, an dieser Festsetzung vorerst etwas zu ändern.

## IV. Allgemeines über Ansätze zur Berechnung der absoluten Konfiguration.

Aus den vorstehenden Beispielen ist wohl klargeworden, daß wir die absolute Konfiguration irgendeines optisch aktiven Moleküls theoretisch bestimmen können, wenn wir die Schwingungsbilder der Absorptionsbanden des Moleküls finden können. Die Bestimmung wird besonders zuverlässig, wenn die theoretische Behandlung sich auf das Schwingungsbild einer einzigen isoliert liegenden Absorptionsbande beschränken kann.

Ein Eingehen auf die Beschaffenheit der *einzelnen* Absorptionsbanden ist, insbesondere bei der Behandlung organischer Moleküle, aus dem Grunde notwendig, weil sich gezeigt hat, daß das Drehungsvermögen solcher Verbindungen meistens beherrscht wird durch den Cotton-Effekt einzelner *ganz schwacher Absorptionsbanden*[1]. Bei den für die Drehung besonders wichtigen Absorptionsbanden ist nämlich der $f$-Wert (Zahl der Dispersionselektronen, die sich bei der Absorption und Refraktion beteiligen) meistens sehr klein, beispielsweise gleich $10^{-4}$. Die optisch aktiv wichtigen Banden sind demnach in vielen Fällen Banden, deren Absorption nur etwa den $10^{-5}$ten bis $10^{-7}$ten Teil der Gesamtabsorption des Moleküls darstellt[1]. Theoretisch ist die besondere Bedeutung der allerschwächsten Absorptionsbanden dadurch zu erklären, daß Absorptionsbanden mit einem Streumoment, welches beinahe Quadrupolcharakter besitzt, eines besonders hohen Anisotropiefaktors fähig sind[2].

Einige grundsätzliche Bemerkungen darüber, welches Vorgehen im allgemeinen bei der Ermittlung des Schwingungsbildes einer einzelnen Absorptionsbande zu empfehlen ist, sollen, weil es sich um eine wichtige Angelegenheit handelt, im nachstehenden noch gegeben werden: Wenn eine für die Drehung besonders wichtige Absorptionsbande festgestellt ist, so müssen wir zuerst die Frage stellen, welcher Gruppe des Moleküls die betreffende Absorptionsbande in erster Näherung zuzuordnen ist. Wir wissen beispielsweise, daß alle Carbinol-Nitrite eine der O—NO-Gruppe zugehörende Absorptionsbande bei $\lambda = 3600$ Å, alle Aldehyde und Ketone eine der C=O-Gruppe zugehörende Absorptionsbande bei $\lambda = 2800$ Å besitzen. Eine solche Gruppe nennen wir im folgenden die chromophore Stelle des betreffenden Moleküls für die untersuchte Absorptionsbande. Da die optische Aktivität dadurch entsteht, daß die Schwingung von der chromophoren Gruppe auf die Nachbarschaft im Molekül übergreift, ist es dann notwendig, sich zuallererst zu fragen, wie denn die Schwingung in erster Näherung an der chromophoren Gruppe selbst beschaffen ist. Von dieser Gruppe aus werden ja, wie es im vorigen beschrieben wurde, die in der Nachbarschaft der Gruppe vorhandenen elektrischen Ladungen zum Mitschwingen gebracht.

### *a) Annahmen über die Eigenschaften chromophorer Gruppen.*

Eine bei einigen Autoren (l. c.) beliebte Annahme besteht darin, die an der chromophoren Stelle zunächst vorhandene Schwingung als *isotrop* anzusetzen. Aus Beobachtungen über das optisch aktive Verhalten von Absorptionsbanden selbst kann aber zwingend geschlossen werden, daß diese Annahme im allgemeinen gänzlich unrichtig ist. Wenn nämlich die Schwingung an der chromophoren Stelle zunächst isotrop ist (zweifache Entartung), so bewirkt die Kopplung mit den Nachbarsubstituenten, daß die Absorptionsbande in drei Teile aufspaltet und daß das in den Teilbanden vorhandene Schwingungsbild von einer Teilbande zur

[1] Genaueres siehe l. c. II sowie z. B. W. KUHN u. E. BRAUN, Z. physik. Chem. B **8**, 281 (1930), insbes. S. 297.

[2] W. KUHN u. K. BEIN, Z. physik. Chem. B **22**, 406 (1933).

anderen sich ändert. Die weitere Folge davon ist, daß sich dann der Anisotropiefaktor $\frac{(k_l - k_r)}{\frac{1}{2}(k_l + k_r)}$ der Größe nach und unter Umständen sogar dem Vorzeichen nach im Bereiche der Bande ändert.

War die Schwingung an der chromophoren Stelle zunächst als axialsymmetrisch angesetzt (einfache Entartung), so ist entsprechend eine Aufspaltung in *zwei* Teilgebiete, in welchen ein verschiedener Anisotropiefaktor zu finden ist, zu erwarten.

Es zeigt sich nun, daß in der überwiegenden Mehrzahl der bisher untersuchten optisch aktiven Absorptionsbanden organischer Moleküle der Anisotropiefaktor $g$ im Bereiche isoliert liegender Absorptionsbanden konstant ist[1]. Das ist ***nicht nur eine Andeutung, sondern ein strenger Beweis*** dafür, daß auch in erster Näherung an der chromophoren Stelle des Moleküls keine isotrope, sondern eine nicht entartete, z. B. lineare, Schwingung vorlag. Nur in ganz seltenen Fällen zeigt es sich, daß auch bei organischen Molekülen eine Aufspaltung der Absorptionsbanden in z. B. zwei Bezirke mit verschiedenen Anisotropiefaktoren vorkommt[2]. Die Bezirke sind dann meistens von sehr verschiedener Intensität.

Neuerdings haben wir in Versuchen, die gemeinsam mit H. MARTIN und H. DÜHRKOP durchgeführt wurden, die Anisotropie der optischen Schwingungen bei organischen Molekülen auch *direkt* nachweisen können[3]. Das geschieht dadurch, daß wir die Moleküle in einem elektrischen Feld orientieren und daß wir dann eine Verschiedenheit des Absorptionskoeffizienten parallel und senkrecht zur Feldrichtung nachweisen.

Wie zu erwarten steht, zeigt es sich allgemein, daß das Vorzeichen im Cotton-Effekt einer Absorptionsbande in allererster Linie durch die Richtung bestimmt wird, in welcher in der ersten Näherung die optische Schwingung in der chromophoren Gruppe erfolgt. Hätten wir z. B. bei Fig. 11 die an der OH-Gruppe lokalisierte Schwingung in der $z$-Richtung anstatt in der $y$-Richtung erfolgen lassen, so hätte sich das Drehungsvorzeichen der Verbindung umgekehrt. Da wir somit wissen, daß die an chromophoren Gruppen organischer Verbindungen erfolgenden Schwingungen im allgemeinen auch in erster Näherung nicht isotrop sind und daß von der Art dieser nicht isotropen Schwingungen das ganze Ergebnis in empfindlicher Weise abhängt, empfiehlt es sich, bei den Annahmen betreffend die chromophoren Stellen äußerst vorsichtig zu Werke zu gehen. Wenn die Gruppe gewinkelt ist, hat es keinen Sinn, unter der Annahme zu rechnen, daß sie gestreckt oder rotationssymmetrisch sei usw.

### *b) Annahmen über die Eigenschaften der der chromophoren Gruppe benachbarten Molekülteile.*

Wenn die Betrachtung der chromophoren Gruppe selbst erledigt ist, so ist noch festzustellen, in welcher Weise die Schwingung auf die Nachbarteile des Moleküls übergreift. Dieses Übergreifen hängt nach den S. 292 beschriebenen Überlegungen im wesentlichen von der Polarisierbarkeit oder, was auf dasselbe hinausläuft, von der Lage, Intensität und Richtungsbeschaffenheit der in den Nachbarsubstituenten vorhandenen optischen Absorptionsbanden ab. Für die Berechnungen ist es wichtig, daß diese Polarisierbarkeiten bzw. Intensitäten usw. durch kleine chemische Änderungen, welche wir an diesen Substituenten vornehmen, im allgemeinen nicht stark beeinflußt werden. Für die Konfigurationsberechnung hat das nämlich zur Folge, daß wir bei der modellmäßigen Darstellung dieser Nachbarsubstituenten ziemlich großzügig vorgehen können, ohne daß das qualitative Ergebnis (Vorzeichen des Cotton-Effektes der betrachteten Absorptionsbande) berührt wird. Wir haben diese Tatsache, schon bevor wir die theoretische Deutung kannten, experimentell in Gemeinschaft mit K. FREUDENBERG gefunden. Sie ist seither in einer großen Anzahl von Beispielen bestätigt und in der sog. *Vizinalregel* zusammengefaßt worden[1]: Wenn wir den Drehungsbeitrag (Cotton-Effekt) einer gegebenen Absorptionsbande betrachten, so bewirkt eine kleine chemische Änderung am Molekül dann eine große Änderung am Cotton-Effekt der Bande, wenn der chemische Eingriff an der chromophoren Stelle selbst erfolgt, und eine nur kleine Änderung, wenn der chemische Eingriff in großer Entfernung von der chromophoren Stelle vorgenommen wird. Der Einfluß eines chemischen Eingriffes auf die gegebene Absorptionsbande hängt also weniger davon ab, wie nahe am asymmetrischen C-Atom der Eingriff erfolgt, als davon, wie nahe an der betreffenden chromophoren Stelle der Eingriff stattfindet. Die Vizinalregel ist das Erklärungsprinzip für eine Reihe von experimentellen Regeln auf dem Gebiete der optischen Drehung, insbesondere für die in verschiedensten Verbindungsgruppen bestehenden *Verschiebungsregeln*[2].

Alles, was theoretisch und experimentell bekannt ist, zeigt also überzeugend, daß es bei Ermittlung der absoluten Konfiguration notwendig ist, die Eigenschaften der chromophoren Gruppe

---

[1] Für viele anorganische Verbindungen ergibt sich die Tatsache aus Messungen von G. BRUHAT, Ann. Physique 3, 232 (1915). *Genau* geprüft wurde die Beziehung erstmals bei Acidoprorionsäureäthylester und Dimethylamid von W. KUHN u. E. BRAUN [Z. physik. Chem. B 8, 445 (1930) und spätere Arbeiten]. Weitere Bestätigungen bei anderen organischen Verbindungen finden sich z. B. bei T. M. LOWRY u. H. HUDSON, Phil. Trans. roy. Soc. A **232**, 117 (1933).

[2] Mit Sicherheit nachgewiesen und als Überlagerung von zwei Absorptionsbanden mit verschiedenen Schwingungsbildern gedeutet bei der C=O-Absorptionsbande von Campher [W. KUHN u. H. K. GORE, Z. physik. Chem. B **12**, 389 (1931)]; später bei anderen Aldehyden und Ketonen bestätigt, insbesondere von T. M. LOWRY und Mitarbeitern. (Vgl. LOWRY u. FRENCH, J. chem. Soc. **1932**, 2654; LOWRY u. LISHMUND, J. chem. Soc. **1935**, 709; LOWRY u. BALDWIN, J. chem. Soc. **1937**, 233.)

[3] Ausführliche Mitteilung erscheint demnächst.

[1] Vgl. W. KUHN u. E. BRAUN, Z. physik. Chem. B **8**, 281 (1930), insbes. S. 302, 303; W. KUHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 166 (1933), insbes. S. 173; K. FREUDENBERG, Stereochemie, S. 693ff., 398ff. 1932.

[2] Vgl. K. FREUDENBERG, l. c.

selbst sehr sorgfältig zu prüfen, während bei den Nachbarsubstituenten gewisse Idealisierungen zulässig sind. Man wird feststellen, daß dieses Erfordernis in den eingangs behandelten beiden Beispielen nach Möglichkeit wahrgenommen wurde. In Fällen, in welchen über die chromophore Gruppe wenig oder nichts Positives bekannt ist, kann man zwar Annahmen machen und rechnen, aber der praktische Wert solcher Bemühungen ist fraglich. Betreffend die Berechnung von Molekülen wie Fig. 3 will ich aus diesem Grunde nur auf die Literatur hinweisen[1]. Die Ergebnisse sind dort, je nach den Annahmen, die man macht, widersprechend, ohne daß ich auf Grund tatsächlicher Argumente die eine oder die andere Lösung bevorzugen könnte.

Der Vollständigkeit halber möchte ich noch darauf hinweisen, daß der beispielsweise in Fig. 7 oder 8 zugrunde gelegte Fall, daß die in einem Molekül stattfindende optische Schwingung über das Molekül verteilt sei in der Weise, daß die Komponenten der Schwingung (Pfeile in Fig. 7 u. 8) in einzelnen *Punkten* lokalisiert sind, natürlich eine Idealisierung ist. Nach der Wellenmechanik ist die Ladung kontinuierlich über das Molekül verteilt und demgemäß auch das schwingende elektrische Moment. Das alles ändert nichts an der Aussage, daß die schwingenden Momente, welche in verschiedenen Teilen des Moleküls vorkommen, windschief gegeneinander gerichtet sein müssen, wenn die Absorptionsbande optisch aktiv sein soll. Ebenso ändert das nichts am Ergebnis unserer Bestimmung der absoluten Konfiguration. Die Idealisierung besteht ja einfach darin, daß wir die im Molekül vorhandenen kontinuierlich verteilten elektrischen Momente *bezirksweise* zu Resultierenden zusammengefaßt haben. Bei jeder etwa durch Näherung durchgeführten Berechnung der Eigenfunktionen des Moleküls würde die effektiv zugrunde gelegte Verteilung des schwingenden Momentes ebenfalls eine Idealisierung sein. Ein Versuch, welcher in dieser Richtung von CONDON, ALTAR und EYRING unternommen worden ist, ist in prinzipieller Hinsicht interessant, kommt aber zur tatsächlichen Beschreibung von Molekülen nicht in Frage[1].

[1] W. KUHN u. K. BEIN, l. c. I; M. BORN, Proc. roy. Soc. Lond. A **150**, 84 (1935); T. M. LOWRY u. W. C. G. BALDWIN, Proc. roy. Soc. Lond. A **162**, 204 (1937). In dieser letztgenannten Arbeit wird bei Spiroheptandiamin und dessen Derivaten sowohl die $NH_2$-Gruppe als auch die Acetyl-Amino-Gruppe und die Benzoyl-Amino-Gruppe als isotroper Resonator behandelt. Die Drehungsbeiträge werden durch Wahl der Abstände usw. quantitativ berechnet. Die Autoren unterlassen es aber, darauf hinzuweisen, daß die Anwendung ihres Ansatzes auf die Absorptionsbande $\lambda = 2200$ Å des Acetylderivates einerseits, auf die Absorptionsbanden des Benzoylderivates oder des freien Amins andererseits für *denselben* Antipoden der Verbindung *der Reihe nach die eine und dann die spiegelbildliche Konfiguration liefert*. In Wirklichkeit wird durch dieses experimentelle Ergebnis die zugrunde gelegte Annahme der Isotropie der genannten Gruppen in sich selbst widerlegt.

[1] E. U. CONDON, W. ALTAR u. H. EYRING, J. chem. Phys. **5**, 753 (1937); E. U. CONDON, Rev. mod. Phys. **9**, 432 (1937).

Die genannten Autoren betrachten eine chromophore Gruppe, wie z. B. die ONO-Gruppe im Methyl-Phenylcarbinolnitrit, als einen quantenmechanischen, zunächst isotropen (!) harmonischen Resonator; das Potentialfeld besitzt also in erster Näherung Kugelsymmetrie, erhält aber eine Unsymmetrie durch die zusätzlichen elektrischen Felder, die von den der chromophoren Stelle benachbarten, mit permanenten Dipolmomenten behafteten Gruppen ausgehen. Das unsymmetrische Zusatzfeld wird dadurch bestimmt, daß die genannten Dipolfelder in bezug auf den Mittelpunkt der chromophoren Gruppe in eine Reihe entwickelt werden und daß von dieser Reihenentwicklung die ersten Glieder benutzt werden, welche eben eine Unsymmetrie des Gesamtpotentials gewährleisten. Eine solche Reihenentwicklung ist natürlich nur im Bereiche einiger hundertstel Ångström in der Umgebung des hervorgehobenen Punktes gültig. Dieser Beschränkung der Gültigkeit wird aber von den genannten Autoren keine Rechnung getragen. Die quantenmechanische Lösung wird aufgesucht und ausgewertet unter der Voraussetzung, daß der gewonnene Näherungsausdruck im *ganzen* für den Resonator in Betracht kommenden Bereich gültig sei. Wenn man nun als Masse des Resonators die eines Elektrons einsetzt und wenn die Frequenz einer Absorptionsbande bei $\lambda = 4000$ Å eingesetzt wird, so überzeugt man sich leicht, daß die räumliche Ausbreitung eines quantenmechanischen Resonators einer Kugel mit etwa 10—15 Å Durchmesser entspricht. In das Verfahren geht also die Voraussetzung ein, daß eine mit dem ersten Gliede abgebrochene Reihenentwicklung, welche in Wirklichkeit für einen Bereich von einigen hundertstel Å-Einheiten gültig ist, über alle Singularitäten des Moleküls und über ein Mehrfaches des Molekülradius hinweg gültig sei. Ganz abgesehen von der Frage, ob die ONO-Gruppe in erster Näherung als isotroper Resonator betrachtet werden kann, muß wohl die Frage nach der Zulässigkeit dieses Ansatzes bezweifelt werden.

Wenn man die Wechselwirkung der ONO-Gruppe mit ihrer Umgebung richtig berücksichtigen will, so muß man ferner nicht nur die Wirkung der permanenten Momente in Betracht ziehen. Man muß dann außerdem berücksichtigen, daß in den Nachbarsubstituenten Elektronen und Atomkerne vorhanden sind. Die Mitberücksichtigung des Elektronenaustausches usw. führt dann für die tatsächliche Wechselwirkung zu Ansätzen, wie sie im vorstehenden an Hand von Fig. 6 kurz geschildert wurden.

Eine zweite Bemerkung soll sich auf die von CONDON, ALTAR und EYRING mitgeteilten *Ergebnisse* ihrer Modellberechnung beziehen. Die Autoren teilen eine Anwendung ihrer Formel mit, einmal auf das Methyl-Phenylcarbinolnitrit, ein anderes Mal auf das Methyl-Äthylcarbinol. Auf Grund chemischer Tatsachen kennen wir die relative Konfiguration dieser beiden Verbindungen. Vergleicht man die tatsächliche relative Konfiguration mit dem Rechnungsergebnis, so laufen die Angaben darauf hinaus, daß die genannten Autoren einem und demselben Antipoden der Reihe nach die eine und dann die spiegelbildliche Konfiguration zuordnen. Ähnlich wie bei den Berechnungen von M. BORN, T. M. LOWRY und W. C. G. BALDWIN (l. c.) läuft das darauf hinaus, daß die gemachten Ansätze sich in

Wir sehen zusammenfassend, daß eine Berechnung der absoluten Konfiguration optisch aktiver Moleküle auf Grund modellmäßiger Vorstellungen durchgeführt werden kann und daß man in ganz einfachen Fällen eine Lösung mit gutem Grade der Wahrscheinlichkeit angeben kann. Der Weg, auf welchem eine Verfeinerung der Betrachtungen möglich sein wird, ist auch ziemlich genau vorgezeichnet. Er wird darin bestehen, daß man sich eingehend mit dem Schwingungsbild, welches zu den Absorptionsbanden von Molekülen gehört, befaßt. Es wird dabei wichtig sein, auch bei den einfachen, nicht optisch aktiven Molekülen das Schwingungsbild experimentell sicherzustellen, weil dieses als Grundlage in die Behandlung der optisch aktiven Moleküle eingeht.

sich selbst widerlegen. Wenn nichts als *diese* Rechnungen vorliegen würden, so würde ich mich daher nicht getrauen, eine Aussage über die mutmaßliche absolute Konfiguration des (+)-Methyl-Äthylcarbinols und der damit analog konfigurierten Stoffe zu machen.

Richtig und von Interesse ist an den zitierten Arbeiten das Ergebnis, daß ein *einzelner*, in erster Näherung harmonischer Resonator, dessen Potentialfeld unsymmetrisch ist, bei der quantenmechanischen Behandlung zu optischer Aktivität Anlaß gibt. Nach dem vorstehend Ausgeführten ist das deswegen der Fall, weil ein einzelner wellenmechanischer Resonator räumlich ausgedehnt ist. Damit ist er ja in der Lage, auch ein räumlich ausgedehntes Schwingungsbild mit windschiefen Komponenten und damit einen Cotton-Effekt zu liefern.

Die Autoren behaupten nun, daß auch ein klassischer Resonator, welcher in einem unsymmetrischen Potentialfeld schwingt, zu optischem Drehungsvermögen Anlaß geben müsse. Sie begründen diese Behauptung damit, daß im Bereiche großer Quantenzahlen in dem für die optische Aktivität resultierenden Ausdrucke das Wirkungsquantum herausfällt. Die Schlußweise der Autoren kann wohl kaum anerkannt und muß eher als eine unrichtige Anwendung des Korrespondenzprinzips bezeichnet werden: Die natürliche optische Drehung ist nämlich ein Effekt, welcher von der Intensität des durch die Substanz hindurchtretenden Lichtes unabhängig ist. Die optischen Eigenschaften, welche von der Lichtintensität unabhängig sind und welche somit auch noch bei kleinsten Lichtintensitäten zu beobachten sind, hängen aber von den *infinitesimalen* in den Molekülen erzwungenen Schwingungen ab, also von den Eigenschaften von mit *minimaler Amplitude* erfolgenden Schwingungen. Wenn der klassische Resonator im unsymmetrischen Potentialfeld in der Grenze hoher Amplituden zirkulardichroitisch wird, so beweist das nicht, daß die *infinitesimalen* Schwingungen, welche für die gewöhnlichen optischen Eigenschaften *allein* maßgebend sind, ebenfalls zirkulardichroitisch seien. Es läßt sich tatsächlich leicht einsehen, daß auch in dem von den genannten Autoren betrachteten unsymmetrischen Potentialfeld die optische Aktivität im Falle infinitesimaler Schwingungen des klassischen Resonators verschwindet: Das unsymmetrische Zusatzpotential ist nämlich proportional $x^3$, während das zu keiner Aktivität Anlaß gebende Potential des harmonischen Oszillators proportional $x^2$ ist. Der vor einiger Zeit [Z. physik. Chem. B **20**, 325 (1933)] von mir gebrachte Nachweis, daß die infinitesimalen Schwingungen eines klassischen Resonators keinen Anlaß zu optischer Aktivität geben können, ist somit als streng und wohl als abschließend anzusehen. Wenn infinitesimale Schwingungen zu natürlicher optischer Aktivität Anlaß geben sollen, so ist es unentbehrlich, daß zu der Schwingung mindestens zwei räumlich getrennte, phasenmäßig festgelegte, zueinander windschief gerichtete Komponenten gehören.

## Die Ausgrabung des eiszeitlichen Rentierjägerlagers von Meiendorf bei Hamburg.

Von WILH. WOLFF, Berlin.

Selten ist eine vorgeschichtliche Grabung unter so günstigen Umständen und mit so unerhörtem Glück, selten aber auch mit soviel Umsicht und Zielbewußtsein ausgeführt und mit einer solch vorbildlichen, den Erfolg steigernden und selbst wieder mit ihm wachsenden Sorgfalt ausgewertet worden, wie die Ausgrabung des ersten norddeutschen Rentierjägerlagers bei Meiendorf, ungefähr 13 km nordöstlich von Hamburg. Acht Behörden und wissenschaftliche Körperschaften haben die Mittel für diese Grabung zusammengeschossen, und das Archäologische Institut des Deutschen Reiches hat für die Veröffentlichung der Ergebnisse in einem würdig ausgestatteten Bande von 146 Textseiten und 57 Tafeln gesorgt[1]. Der Entdecker des Fundplatzes ist der junge Archäologe ALFRED RUST, ein Schüler von G. SCHWANTES, und seine wissenschaftlichen Mitarbeiter am Werk sind der durch seine Glazialforschungen auf Spitzbergen rühmlich bekannte Hamburgische Geologe Prof. Dr. KARL GRIPP und der junge Botaniker und Spezialist der Pollenanalyse R. SCHÜTRUMPF aus Frankfurt a. M. Einige weitere Mitarbeiter lieferten kleinere Beiträge.

Was dieses Werk zu einem bahnbrechenden macht, das ist die kaum jemals zuvor mit solcher Klarheit und Schärfe herausgearbeitete zeitliche Verknüpfung eines wunderbaren archäologischen Fundes mit der geologischen Geschichte und der floristischen Entwicklung seiner Umgebung. Das Lager der Meiendorfer Rentierjäger gehört archäologisch in die mittlere Magdalenkultur[1], geologisch in eins der frühesten holsteinischen Rückzugsstadien der Weichselvereisung (= Würmvereisung des Alpengebiets) und floristisch in die spätglaziale

[1] ALFRED RUST, Das altsteinzeitliche Rentierjägerlager Meiendorf. Mit Beiträgen von G. SCHWANTES, K. GRIPP, R. SCHÜTRUMPF und W. KRAUSE. Herausgegeben im Auftrage und mit Unterstützung des Archäologischen Instituts des Deutschen Reiches. Neumünster: Karl Wachholtz 1937. XV, 146 S. und 91 Abbild. 25 cm × 33 cm. Preis geb. RM 16.—.

[1] Nach der Höhle La Madeleine in der Dordogne. Wir ziehen den Ausdruck „Magdalenkultur" dem gebräuchlichen „Magdalénien" vor und nennen die Träger dieser Kultur die „Magdalener".

baumlose Tundrazeit. Das war schätzungsweise vor 20000 Jahren.

Von vier abenteuerlichen Fahrten zur Erforschung des Paläolithikums in Syrien heimgekehrt, machte ALFRED RUST, seines Zeichens Elektrotechniker, es sich zur Aufgabe, die Knochenwerkzeuge des paläolithischen Menschen der Hamburger Gegend, von dem ihm bereits Flintgeräte bekanntgeworden waren, aufzufinden. „Es dauerte nur wenige Monate und er hatte sie" schreibt

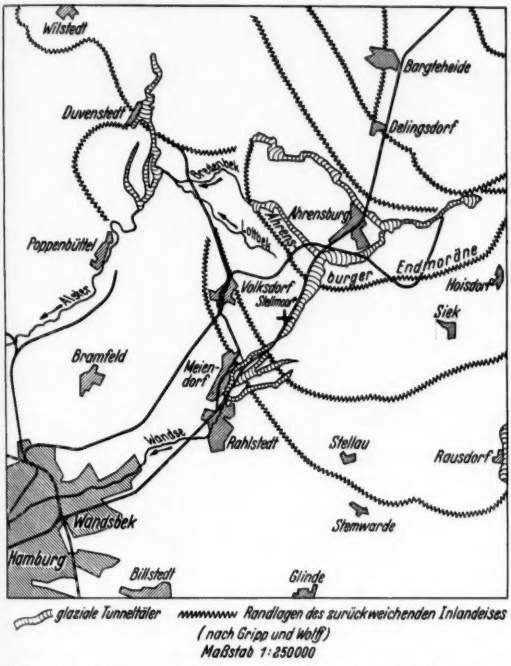



Fig. 1. Lageskizze des Rentierjägerlagers (+) bei Meiendorf.

der Probegrabung war: 33 Rengeweihstangen, 500 Renknochen, ferner Knochen vom Vielfraß, Pferd und mehreren Vogelarten sowie 45 Flintwerkzeuge, die mit solchen vom Acker typologisch übereinstimmten.

1934 folgte dann unter künstlicher Grundwassersenkung die $6^1/_2$ m tiefe Hauptgrabung, durch welche die Uferzone des vormaligen Teiches, an

Fig. 2. Riemenschneider aus Renhorn und Feuerstein nach RUST. Verklein. $^2/_3$.

SCHWANTES. Wie er das anfing? Höchst folgerichtig. Er suchte sich einen an mooriger Wiese gelegenen Fundplatz von Magdalen-Flintgeräten aus, erkundete durch Grabung seinen Umfang und was sonst davon im flachen Acker zu erkunden war und bohrte dann von dort in die Wiese hinaus mit dem Gedanken, daß, wenn unter dieser Ablagerungen eines stehenden Gewässers vorhanden wären, darin Knochenwerkzeuge und sonstige Hinterlassenschaften der Magdalenleute erhalten sein könnten. Richtig fand er die Uferlinie und Faulschlammschichten des gesuchten Sees; nun legte er, es war mittlerweile Spätsommer 1933 geworden, eine Probegrabung in der Wiese auf 40 qm Grundfläche an und förderte aus etwa $2^1/_2$ m Tiefe die erste Rengeweihstange, aus deren Innenbogen von Menschenhand ein 45 cm langer Span zur Geräteherstellung herausgetrennt war. Das Endergebnis

dem die Magdalener gewohnt hatten, in ihrer vollen Länge von 40 m und so weit in den Teich hinaus freigelegt wurde, als die Kulturreste reichten (jenseits von 6 m wurden kaum noch welche angetroffen). Es wurden Überreste von 72 Rentieren, einige Pferdereste, Knochen von Vielfraß, Fuchs, Dachs, Hasen, Kranich, Schwan, Gans, Ente, Tüpfelsumpfhuhn, Möve und einer Anzahl Schneehühner geborgen, außerdem 272 Flintstücke, zu denen noch 2426 Flintstücke vom Lagerplatz auf dem Acker kommen. Das merkwürdigste Fundstück war ein zweijähriges Opfertier, das mittels eines dicken Steines im Rippenkorb im Teiche versenkt war; das vielleicht wertvollste Stück dagegen war ein Riemenschneider mit langem Renhornschaft, in den ein fast hauchdünner, sehr scharfer Flintscherben von spitziger Form eingesetzt ist (Fig. 2). Auch ein Bernsteinamulett mit einge-

ritztem Pferdekopf, ein Sandsteinstück mit einer zweiten Pferdekopfritzung, ein solches mit einem Vielfraßkopf und einige mindere gezeichnete Stücke wurden gefunden.

Alle Rentiere sind Jagdbeute, nicht gezüchtete Herdentiere; sie gehören nach GRIPPS Untersuchung der Stangen nicht der lappländisch-nordeuropäischen, sondern der ostasiatisch-nordamerikanischen Art, also nicht Rangifer tarandus, sondern arcticus an. Sie sind wohl sämtlich oder größtenteils mit Hornbogen und Pfeilen mit runder

Fig. 3. Renschulterblatt mit Pfeilschußloch nach RUST. Verklein. $^1/_2$.

Harthorn- oder Knochenspitze (nicht mit Flintspitze!) erlegt, und zwar, wie die Schußlöcher in den aufgefundenen Schulterblättern (Fig. 3) beweisen, durch kraftvolle Blattschüsse, die das Herz oder die Lunge durchbohrten, also genau so waidgerecht, wie der heutige Jäger das Schalenwild erlegt. Hunde besaßen die Jäger nicht, auch wohl keine Schlitten. Ihre Lebensweise war also ganz anders als die der Lappen, Samojeden und Eskimos. Aus den Wachstumsstadien der Geweihe und der Kreuzbeine ergibt sich, daß alle Tiere im Sommer erlegt sind. Im Winter müssen sich die Jäger fern vom Inlandeis in südlicheren Gegenden — gewisse Merkmale ihres Kulturbesitzes deuten auf Beziehungen nach Mähren und nach der Ukraine — aufgehalten haben. Ihr Meiendorfer Sommerlager — ob ein oder mehrere Jahre benutzt, blieb unermittelt — war eingeteilt in den 25 m vom Teichufer entfernten Zeltplatz, den davor bis zum Ufer reichenden Gerätebearbeitungsplatz und den südlich anschließenden Platz für die Zurichtung der Jagdbeute. Die Abfälle und einige unbrauchbare Geräte wurden in den Teich geworfen. Alle markhaltigen Tierknochen wurden aufgeschlagen; das Rückenmark drückte man, wie ein Zweigstückchen im Markkanal eines Wirbels beweist, mit Birkenreisern (aus dem Zwerggesträuch der Tundra) heraus. Ein zweijähriges weibliches Ren mit Bastgeweih, also aus dem Mai oder Juni, ist zu Beginn des Jagdaufenthaltes mit seinem Fleisch und unzerschlagenen Knochen offenbar als Opfer für die Jagddämonen im Teich versenkt worden.

Merkwürdig ist eine Harpune aus Renhorn, deren unterste Zacke die Form einer Belegklampe

Fig. 4. Stichel aus Feuerstein nach RUST. Nat.Größe.

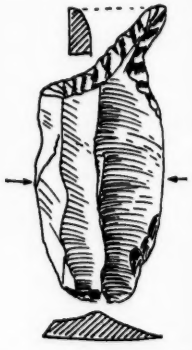


Fig. 5. Zinken aus Feuerstein nach RUST. Nat.Gr.

hat, eine aus dem deutschen Paläolithikum sonst unbekannte Form. Merkwürdig ist auch ein schaufelförmiges Gerät aus Rengeweihschaufel, das mährischen Funden gleicht und dessen Zweck noch unermittelt ist. Im übrigen hat Meiendorf an Knochengeräten nur Pfriemen und Nadeln aus Renhorn und Schaber aus angeschärfter Pferderippe geliefert.

Das Inventar an Flintgeräten besteht hauptsächlich aus zahllosen Sticheln, Kratzern und Zinken, sowie atypischen Stücken. Ein gemeinsames Kennzeichen ist die Feinheit der Retuschen für die Gebrauchskanten und Spitzen. Bemerkenswert sind auch die dicken, an den Kanten der Unterfläche retuschierten sog. „Hochkratzer". Alles sind bezeichnende Magdalenformen, zum Teil übrigens recht ähnlich solchen der Aurignac-Kultur. Durch genaue Untersuchung der Bearbeitungsflächen an den Knochengeräten ist man der Anwendungsweise verschiedener dieser Flintgeräte auf die Spur gekommen. Für die Knochengeräte eignete sich am besten die äußere, dichte

und harte Schale des Rengeweihschaftes, die etwa ein Viertel von dessen Dicke ausmacht, während das poröse innere Knochengewebe unbrauchbar ist. Man trennte lange Hornspäne aus dem glatten Innenbogen der Stangen zwischen Eissprosse und Schaufelansatz heraus (Fig. 6), weil am Außen-

Fig. 6. Renstange mit Spanfurche nach RUST.

bogen die mittlängs sitzende Hinterzacke stört. Zum Heraustrennen grub man mit Feuersteinsticheln zunächst zwei parallele Längsfurchen, die ungefähr 45° gegeneinander nach dem Innern zu geneigt waren, bis an das Knochengewebe ein. Bei kleinen Stangen konnte man dann mittels Spitzkeilen aus Geweihzacken oder Knochen den zwischen den Furchen sitzenden Span absprengen (Fig. 7); man hat abgebrochene Spitzkeile in einigen der Keillöcher am Grunde der Furchen gefunden. Bei größeren, festeren Stangen verwendete man breitere Keile, bis zu 20 in jeder Furche, und zerstörte oft zuvor das innere Knochengewebe auf größere Erstreckung, um leichter sprengen zu können. Sehr oft aber arbeitete man wegen der Schwierigkeit des Keilens mit dem „Zinken", jenem bisher so rätselhaften Gerät der Magdalenleute, dessen Gebrauch durch RUSTS Untersuchung nun aufgeklärt ist. Der Zinken ist ein Feuersteinspan mit schräg-schnabelförmig zugerichteter Spitze (Fig. 5). Man schabte mit ihm vom Grund der Furchen seitlich so weit unter den loszutrennenden Geweihspan, bis man diesen mit leichter Mühe keilen oder ausbrechen konnte (Fig. 6). Durch diese sinnreiche Technik konnte man Hornspäne von genau bemessener Breite und Dicke gewinnen, je nachdem der weitere Verarbeitungszweck es erforderte.

Wie schon gesagt wurde, befindet sich die Fundstelle am Rande eines Wiesentales, und zwar auf einem niedrigen Ackervorsprung, der sich als Schwelle unter dem Wiesenmoor quer hindurch er-

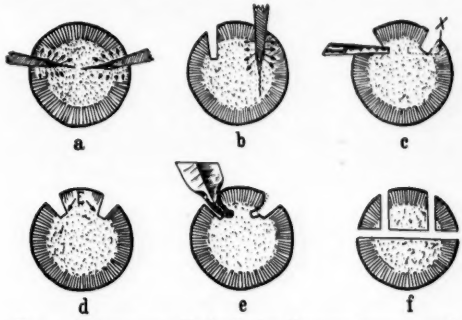



Fig. 7. Schema zur Technik der Spangewinnung nach RUST.

a) Abtrennung mit Keilen in richtiger Furchenstellung. b) So geht es nicht. Furchen stehen falsch, Keile würden nach außen wirken und splitterige Späne erzeugen. c) Nach Entfernung der Ecken × mit dem Stichel wäre Abkeilung des zwischen den Furchen sitzenden Spanes möglich. So ist aber von den Paläolithikern nicht verfahren. d) Es sind vielmehr zunächst 2 Furchen in dieser Stellung bis auf das Knochengewebe eingestichelt. e) Sodann ist der Hornspan mit dem „Zinken" unterfeilt und darauf abgesprengt worden. f) Vor Erfindung des Verfahrens e ist vielleicht diese arbeitsreichere Art der Stangenteilung geübt worden.

streckt und noch eine kleine Sandinsel herausragen läßt. Unter der dicken Schicht des Wiesen- oder eigentlich Bruchwaldtorfes liegt etwas Schilftorf und alsdann ein mächtiger, mehr oder minder kalkiger See-Faulschlamm, den eine Bank von Seggentorf in 2 Abteilungen scheidet. Der Faulschlamm wiederum ruht auf gebänderten feinen Sandschichten, die in einem Gletscherwasser-Stausee abgesetzt sind, also bereits der Eisgegenwart in diesem Gebiet angehören, und unter sie senkt sich der Geschiebesand des Ackers als Unterlage der ganzen Talform. Die Fundschicht befindet sich dicht über der oberen Grenze der Stausee-Sandschichten im tiefsten Teil des Faulschlamms; sie verläuft nach dem Acker hinauf (Fig. 8).

Das Tal schließt sich, wie aus der in den Jahren 1905/06 bearbeiteten geologischen Spezialkarte (Blatt Ahrensburg) zu ersehen ist, nordwärts an die Ahrensburger Endmoräne an und ist ein von dort nach Südwesten zur Elbe ziehendes glaziales Schmelzwassertal. Da es bis nach Meiendorf hinab

einige Oser, d. h. unter Eiswölbung abgelagerte Kieswälle enthält, so gehört es in dieser Erstreckung zur Gattung der „Tunneltäler", die von den Schmelzwässern in und unter dem „tot" liegenden Rande des Inlandeises ausgefressen sind, und die dann, unter Zusammenbruch ihrer Dachwölbungen sich allmählich in offene Täler mit unebenem Boden ohne einheitliches Gefälle umgewandelt haben. Das mangelhafte Gefälle hatte

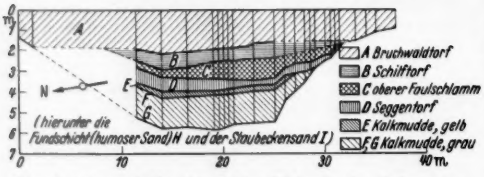



Fig. 8. Querschnitt durch das Meiendorfer Tal an der Fundstelle nach SCHÜTRUMPF. Zweifach überhöht, senkrechte Linien: Bohrungen.

zur Folge, daß das Eiswasser sich oberhalb Meiendorf seeförmig anstaute; im Süden mußte es eine Schwelle überfließen, im Norden war das Gletschereis sein Ufer.

Bei Meiendorf hat der äußerste Rand des Inlandeises der sog. Weichselvereisung in Südholstein gelegen; von hier südwärts zur Elbe war das Land eisfreie Tundra geblieben, in der wohl während der

Fig. 9. Gebänderter Staubeckensand durch Wegtauen der Eisunterlage in schiefe Lage gekommen, nach RUST.

ganzen (jüngsten) Eiszeit primitive Menschenhorden der Jagd oblagen. SCHWANTES und RUST weisen auf den Widerstand hin, den die zünftige Archäologie bis in verhältnismäßig neue Zeit dem Gedanken der jungeiszeitlichen Bewohnbarkeit Norddeutschlands entgegengesetzt habe. Die Archäologen haben sich danach offensichtlich zu wenig um die Arbeiten der Geologen gekümmert, die von dieser Bewohnbarkeit schon vor 20 Jahren überzeugt waren! (vgl. des Verfassers Erdgeschichte Schleswig-Holsteins, S. 61. Hamburg 1919).

GRIPP konstruiert nun für den Rückzug des Inlandeises aus seiner Meiendorfer Endstellung mehrere Haltlinien, von denen die vom Verf. kartierte Ahrensburger Endmoräne die vierte ist. Als das Eis sich auch von dieser nordwärts entfernte, wurde ein bequemerer Ablauf für die Schmelzgewässer nach dem Alstertale frei, wodurch das Meiendorfer Tal außer Dienst gesetzt wurde und der in ihm angestaute Schmelzwassersee ablief. Auf seinen gebänderten Sandabsätzen verblieb nur ein kleinerer und flacherer See mit wärmerem Wasser, in dem sich Faulschlamm zu bilden vermochte; am Ufer dieses Sees legten die Magdalener ihr sommerliches Jagdlager an. GRIPP setzt dies Ereignis ungefähr 200 Jahre nach dem Ablauf des Stausees; der Rand des Inlandeises mag sich also damals noch kaum mehr als 10—20 km von Ahrensburg entfernt gehabt haben.

Die Ausgrabungen boten GRIPP die Möglichkeit zu sehr feinsinnigen Beobachtungen und Folgerungen. Er bemerkte, daß die in der Grube aufgedeckten Staubeckenschichten an manchen Stellen eine übersteilte Lagerung zeigten, und daß auch der darüberliegende Faulschlamm einschließlich der Seggentorfbank die Spuren merkwürdiger innerer Gleitungen und Absenkungen aufwies (Fig. 9). Erst der Schilf- und Bruchwaldtorf liegt ungestört in seiner ursprünglichen Lage. GRIPP erklärt diese Erscheinungen mit der zweifellos richtigen Annahme, daß sich unter den genannten älteren Ablagerungen im Tale lange Zeiten hindurch eine anfangs etwa $3^1/_2$ m dicke Grundlage von Bodeneis erhalten habe, die erst langsam durch Tieftauen geschwunden sei. Solches spät aufgelöstes vergrabenes Eis in Gestalt alten Bodeneises oder verschütteter Inlandeisreste hat ja auf den Formenschatz unserer glazialen Landschaften weitgehenden Einfluß ausgeübt.

Reihen so GRIPPS schöne Untersuchungen die Fundstätte mit großer Sicherheit und Genauigkeit in die Abfolge der geologischen Geschichte Südholsteins und damit ganz Norddeutschlands ein, so geben ihr die botanisch-pollenanalytischen Feststellungen von SCHÜTRUMPF einen nicht minder gesicherten Platz in der Florengeschichte. In zwei senkrechten, durch Bohrungen ergänzten Schnitten entnahm SCHÜTRUMPF in Abständen von je 5 bzw. 10 cm von der Wiesenoberfläche bis unter die Fundschicht hinab (Gesamttiefe etwa 7,5 m) Probe auf Probe, untersuchte diese makro- und mikroskopisch und nahm im Kulturhorizont noch ein sehr enges vertikales und ein horizontales Profil hinzu. Gerade die ältesten, eiszeitlichen Profilabschnitte wurden mit der größten Genauigkeit untersucht, weil man über sie bisher nur von drei Stellen in Norddeutschland Vergleichsuntersuchungen besitzt. Auch haben selbst die berühmtesten bisherigen Fundorte der Magdalenkultur, wie derjenige an der Schussenquelle in Oberschwaben, keine Möglichkeit zu einer derartig genauen Einordnung in die Florengeschichte und Stratigraphie der Spätglazialzeit geboten. Meiendorf hat unsere Kenntnis dieses Zeitabschnittes in seltenem Maße bereichert.

Über die Einwanderung der Vegetation in Nordeuropa nach der Eiszeit und die seither stattgefundenen Klimawandlungen besitzen wir aus allen betroffenen Ländern ausgiebige botanische und pollenstatistische Arbeiten. Dabei ist die für Skandinavien aufgestellte BLYTT-SERNANDERsche Klimafolge: arktisch, subarktisch, boreal, atlantisch, subboreal, subatlantisch für die Nachbarländer zu einer reinen Zeitskala geworden, da Klima- und Vegetationsentwicklung hier, und so auch in Deutschland, beträchtliche Unterschiede von den skandinavischen aufweisen. Für die Gegend von Hamburg-Meiendorf ergeben sich folgende Phasen der Vegetationsentwicklung: 1. eine waldfreie Tundrenphase, 2. eine Birkenphase, 3. eine Birken-Kiefernphase, 4. eine Kiefernphase, 5. die Eichenmischwald-Haselphase; die späteren Phasen sind bei Meiendorf infolge tiefreichender Abtorfung der Moorschichten nicht vertreten, doch ist wenigstens der Anfang der Buchenphase noch erkennbar.

Die untersuchte Schichtenfolge beginnt mit abwechselnd fein (tonig) und grob gebänderten Stauseesanden. Diese sind pflanzenleer; die paar Pollenkörner von Fichte und Kiefer, die in ihnen vorkommen, sind stark zersetzt und offenbar aus großer Ferne herbeigeweht (oder, wie man vielleicht auch fragen darf, durch Umlagerung aus älterem Diluvium hineingelangt?). Dann folgt eine 10 bis 20 cm starke Sandschicht mit humosen Linsen und eine mehr oder minder sandige Kalkmudde mit den Kulturresten. Diese Schichten enthalten eine einheitliche Tundrenflora, deren Hauptbestandteile Gramineen (sie überwiegen die Cyperaceen), also Gräser, sowie Moose, Kräuter und Sträucher sind; wir begegnen hier der früher schon aus Norddeutschland, und zwar aus Beckentonen vormaliger Schmelzwasserstauseen bekanntgewordenen sog. „Dryas-Flora", benannt nach der Silberwurz, Dryas octopetala, die bei Meiendorf sowohl in der großblättrigen alpinen wie in der kleinblättrigen arktischen Varietät gefunden wurde. Zu dieser Flora gehören Zwergbirken (Betula nana) und am Boden kriechende Strauchweiden; auch der Sanddorn (Hippophaë), ein zwar nicht ausgesprochen arktischer, aber gerade für spätglaziale deutsche Floren charakteristischer und in der Übergangszeit von der Tundra zum lichten Birkenwald viel beobachteter Strauch, stellt sich ein. Im Krautbestand fehlen merkwürdigerweise Krähenbeere (Empetrum) und Moosbeere (Vaccinium), die in der heutigen subarktischen Tundra sehr verbreitet sind, fast völlig. Dagegen kommt, wie auch an anderen spätglazialen Fundorten, der heute ziemlich ausschließlich auf die höheren deutschen Gebirgslagen beschränkte gezähnte Moosfarn, Selaginella selaginoides, nicht selten vor. Die von Dr. KOPPE, Bielefeld, bestimmten Moose sind zwar ziemlich ausnahmslos Arten von größerer Breitenausdehnung und noch heute in Deutschland zu finden, aber doch in ihrer Vergesellschaftung für die feuchte (bzw. trockene) Tundra bezeichnend (Drepanocladus revolvens, fluitans und exannulatus, Distichum capillaceum u. a.). Unter den Pflanzen der Verlandungsvegetation dieses Horizontes ist das Tausendblatt (Myriophyllum alterniflorum) auch sonst in spätglazialen und präborealen Ablagerungen häufig, kann aber ebensowenig wie der Tannwedel (Hippuris vulgaris), das Laichkraut (Potamogeton filiformis) und das Sumpfried (Scirpus lacustris) als arktischer Klimazeuge in Anspruch genommen werden; ja, eine Meiendorfer Art, der breitblättrige Merk, Sium latifolium, fehlt gerade im europäischen Norden (Norwegen, Lappland, Finnland, Nordrußland). Aber die flachen Tümpel erwärmen sich auch unter verhältnismäßig hohen Breiten im Sommer rasch und ziemlich hoch, so daß weder ihre Flora noch ihre Fauna ein besonders arktisches Gepräge trägt.

Das Gesamtbild der Meiendorfer Spätglazialflora aus der Rentierjägerzeit ist also das einer einförmigen Zwergstrauch- und Krauttundra, die von größeren Grasflächen mit üppiger Moosbeimischung unterbrochen war und dem Wild reichliche Sommeräsung bot. Genaue Angaben über das damalige Klima lassen sich aus ihr nicht ableiten, und wenn auch die Verwandtschaft mit der heutigen nordeuropäischen Tundra und ihrem Klimazustand sehr augenfällig ist, so darf man doch nie den Unterschied außer Betracht lassen, der durch die niedrigere geographische Breite und die abweichenden Sonnenstandsverhältnisse gegeben ist. Denn eins ist nach dem Stande der heutigen Eiszeitforschung fast gewiß: die Klimakälte war nicht dadurch verursacht, daß Norddeutschland damals dem Pol näher gerückt gewesen wäre als gegenwärtig, sondern sie kam und schwand mit außerirdischen Ursachen. Da die Meiendorfer Rentierjäger ihr Lager auf verlassenem Moränenboden aufschlagen konnten, so war das Inlandeis zu ihrer Zeit bereits im Rückzuge, das eiszeitliche Klima also ein wenig von seinem Tiefpunkt gewichen. Aber der Rückzug war erst gering, das Eis noch sehr nahe und die Klimabesserung offenbar noch wenig spürbar. Das spätglaziale Klima hielt sich, wenn auch mit einer merkwürdigen Schwankung, noch mehrere Jahrtausende hindurch.

Waldbäume fehlten also noch gänzlich. Die Kiefernpollen, die man im Faulschlammsand findet, sind sicherlich ebenso wie diejenigen aus dem Stauseesand durch Fernanflug zu erklären, kommen doch heutzutage in Wasseransammlungen auf Nowaja Semlja ebenfalls Kiefernpollen vor, obgleich die nächsten Kiefernstandorte 575 bzw. 700 km abliegen. Entscheidend ist, daß keinerlei Holzreste oder gar Zapfen der Kiefer aufzufinden waren.

Erst höher hinauf in der grauen Kalkfaulschlammschicht wird die Einwanderung von Bäumen, und zwar von den Birkenarten Betula verrucosa und pubescens, durch Pollen und zuverlässige makroskopische Reste bezeugt. Diesen ganz lichten Birkenbeständen gesellt sich langsam auch die Kiefer zu. So ist es in der obersten grauen Kalkmudde, in der über ihr liegenden gelblichen Kalk-

mudde und namentlich in der dann folgenden Torfschicht von etwa 40 cm Stärke, die eine vorübergehende Verlandung des Teiches bekundet. Dieser Torf ist besonders aus Seggen, Fieberklee (Menyanthes), Weiden und Laubmoosen gebildet; der Schilf (Phragmites) fehlte zu jener Zeit noch. Unter dem Seggentorf kommt übrigens ein eigenartiger Pollen öfters vor, den SCHÜTRUMPF Betula humilis zuschreibt. Merkwürdigerweise verliert sich dann die Kiefer wieder und räumt der Birke das Feld. Auf dem Seggentorf liegt eine mächtige obere Faulschlammschicht, in deren erstem, 45 bzw. 80 cm starkem Abschnitt dieser starke Kiefernrückgang deutlich ausgeprägt ist. Das bedeutet eine recht lange Zeit, die offenbar einem längeren erneuten Kälteeinbruch nach schon beträchtlicher Erwärmung entspricht; es dürfte sich um die obere Dryaszeit handeln, die man in Dänemark nach der wärmeren „Allerödschwankung" festgestellt hat. Erst allmählich folgt dann eine zweite Birken-Kiefernphase, die alsbald in eine reinere Kiefernphase übergeht. Jetzt hat der Wald endgültig über die Tundra gesiegt. Die Spätglazialzeit und die erste nachglaziale Vegetationsepoche, die „Präborealzeit" der Botaniker, endigte. In der genauen Darstellung dieser Perioden und ihrer Verknüpfung mit der menschlichen Kulturgeschichte liegt unser Hauptinteresse an SCHÜTRUMPFS Arbeit in Meiendorf.

Die mächtige Faulschlammschicht über dem Seggentorf war, wie wir bereits erwähnt haben, ein Niederschlag in einem abermals vertieften Teichbecken, und diese Vertiefung war ihrerseits die Folge des Hinwegtauens von Bodeneis im Teichuntergrund. Nachdem sich die Zustände endgültig beruhigt hatten, konnte der Teich von neuem verlanden, und das erwärmte Klima erlaubte nun die Entwicklung starker Schilfbestände, aus denen ein Schilftorf hervorging. Im Faulschlamm unmittelbar unter ihm beginnt die Kiefernphase; ungefähr bis zur Mitte des Schilftorfes bilden Birken und namentlich Kiefern allein den Hochwaldbestand. Dann setzt die Periode des „Boreals" der Botaniker ein, der Eichenmischwald hat auf seinem Vormarsch gegen Norden unseren Bezirk erreicht und beginnt den lichten Kiefern-Birkenwald zu durchsetzen und gänzlich umzugestalten. Zuerst kommt die Hasel, dann Eiche und Ulme gleichzeitig und etwas später die Linde. Der wärmeliebende Wald hat seinen Einzug gehalten. Bemerkenswert ist im Anfang dieser Phase die Massenausbreitung von Farnen, die bis nach Estland hinauf festgestellt ist und zur Bezeichnung „Thelypteristorf" für entsprechende Torfhorizonte geführt hat.

Der Schilftorf geht in einen Bruchwaldtorf über, in dem die Erle eine große Rolle spielt. SCHÜTRUMPF parallelisiert diese Phase mit BLYTT-SERNANDERS Atlanticum, jener Zeit, in der Nord- und Ostsee, die vordem weit kleineren Raum einnahmen, sich bis an ihre heutigen Grenzen und mancherorten noch darüber verbreitet haben und das Klima feuchter gestalten.

Verhältnismäßig früh scheint sich in der Meiendorfer Gegend auch die Rotbuche, unser spätester Hochwaldeinwanderer, angesiedelt zu haben. Zusammen mit einem mutmaßlich mesolithischen (Tardenois?-) Artefakt sind in beträchtlicher Tiefe einige Bucheckern, anscheinend in primärer Lagerung, im Torf gefunden worden. Höher noch liegt ein echt neolithischer Einzelfund.

So reicht das Gesamtprofil, das SCHÜTRUMPF von Meiendorf beschreibt, noch ungefähr bis zum Ende der älteren Moostorfzeit Nordwestdeutschlands hinauf; die jüngere Moostorfzeit ist infolge der Abtorfung nicht mehr vertreten.

Das bis ins einzelne genaue Pollenspektrum hat SCHÜTRUMPF nun auch als Hilfsmittel gedient, um gewisse durch das Spättauen des Bodeneises aus ihrer Lagerung gebrachte Profilabschnitte zu entwirren und damit eine sehr feine Beweisstütze für GRIPPS Auffassung von diesen Dingen zu liefern.

Inzwischen ist im Ahrensburg-Meiendorfer Tale neben einem vom Verfasser dieser Zeilen 1906 entdeckten Flintplatz beim Hofe Stellmoor durch RUST und GRIPP eine weitere große Grabung ausgeführt, die noch stärkere archäologische Überraschungen gebracht hat. Man fand auch dort unten ein ergiebiges Lager der Magdalenkultur, etwas höher aber, im Horizont der Kiefern-Birkenvegetation, ein nicht minder reiches Lager einer jüngeren Rentierjägerkultur („Ahrensburger Stufe"), die der dänischen Lyngby-Stufe entspricht. Darüber ist eine neue große Veröffentlichung zu erwarten.

## Kurze Originalmitteilungen.

**Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.**

### Über einen neuen Fall von Chemiluminiscenz.

Bei dem Versuch, das komplexe Magnesiumsalz des Phthalocyanins in siedendem käuflichem Tetralin zu lösen, wurde die Beobachtung gemacht, daß eine gewisse Menge des Farbstoffs unter Auftreten einer intensiv roten Leuchterscheinung zerstört wird; besonders effektvoll ist der Versuch, wenn in einem verdunkelten Raum Magnesiumphthalocyanin in kleinen Portionen in schwachsiedendes Tetralin eingetragen wird. Das Leuchten hält einige Zeit an, wird dann schwächer und hört nach einigen Minuten ganz auf. Durch erneutes Eintragen von Farbstoff läßt sich die Erscheinung reproduzieren, bis schließlich unverändertes Magnesiumphthalocyanin mit grüner Farbe in Lösung geht. Gibt man nunmehr etwas Benzoylperoxyd, oder einen Tropfen Perhydrol zu oder leitet Luft ein, so leuchtet die kochende Flüssigkeit erneut auf. Somit ist wohl das in käuflichem Tetralin immer enthaltene Peroxyd für die Chemiluminiscenzerscheinung verantwortlich zu machen.

Ganz ähnliche Effekte gaben bis jetzt sämtliche untersuchten Magnesiumkomplexverbindungen der Porphyringruppe (die Magnesiumverbindungen des Tetrabenzoporphins[1]), des Phäoporphyrins $a_5$, sowie gleichfalls magnesiumhaltiges Methylchlorophyllid); gleichfalls untersuchte Zinkkomplexe (des Phthalocyanins, Tetrabenzoporphins[1] und Mesoporphyrins) gaben die rote Leuchterscheinung ebenfalls, allerdings weniger intensiv, dafür aber länger an-

[1] Liebigs Ann. 533, 197 (1938).

dauernd. Negativ reagierten entsprechende Kupfer- und Eisenkomplexe sowie die freien Farbstoffe.

Es scheint sich also hier um eine ganz allgemeine Reaktion gewisser Metallkomplexe von Porphyrinfarbstoffen zu handeln, welche in Hinblick auf das Assimilationsproblem vielleicht von Interesse werden kann. Zugleich wird durch diese gemeinsame Reaktion die Verwandtschaft zwischen Porphyrinen und Chlorinen einerseits und Phthalocyaninen sowie Tetrabenzoporphinen andrerseits erneut bewiesen.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule, den 2. Mai 1938. JOH. HEINR. HELBERGER.

## Zur Kenntnis der Natur der chemischen Bindungen. 1. Chiolith und ähnliche Verbindungen.

Die Struktur des Chioliths wurde genau untersucht. Eine Patterson-Analyse, deren Ergebnisse aus den Fig. 1a und 1b ersichtlich sind, wurde mit den Reflexen ($h\,o\,l$ und $h\,k\,o$)

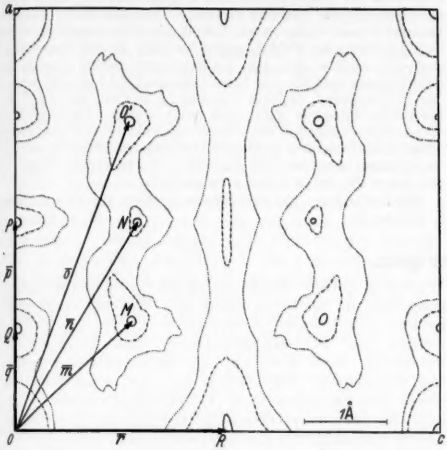



Fig. 1a.

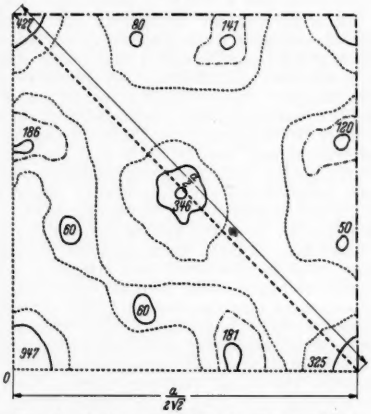



Fig. 1b. Patterson-Analyse der Ebenen ($h\,k\,o$) auf die Ebene (001).

ausgeführt. Auf Grund dieser Resultate und der Ergebnisse der optischen und kristallographischen Prüfungen kann man folgendes sagen:

Chiolith kristallisiert in der Raumgruppe $D'^{4}_{4h} = P4/mm$, $a = 4{,}96 \times 2$ Å, $c = 5{,}16$ Å und entspricht der Formel $6\,NaAlF_4 \cdot 4\,NaF$.

Die Fig. 2, die eine Projektion längs der $c$-Achse des den Ergebnissen der Patterson-Analyse entsprechenden Modells darstellt, gibt ein klares Bild der Lage der einzelnen Atome und Atomgruppen in der Projektion der Elementarzelle.

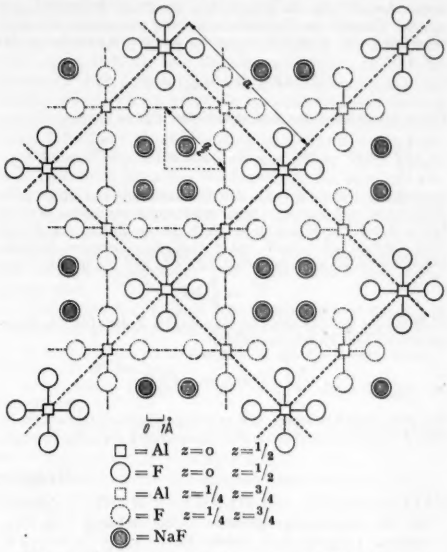



Fig. 2. Anordnung der Atome nach Atomgruppen in der Elementarzelle: Projektion auf die Ebene (001) längs der $c$-Achse.

Wenn wir uns die NaF-Molekeln aus dem Kristall herausgenommen denken, bleibt ein von den $6\,NaAlF_4$-Molekeln gebildetes Grundgitter übrig. Man kommt so zu der Auffassung, daß das von $NaAlF_4$ gebildete „Grundgitter" von einem Kanal durchzogen wird, in welchem 4 NaF-Moleküle geradlinig im Einklang mit der Symmetrie hintereinander sitzen.

Die Ergebnisse weiterer Untersuchungen zur Erklärung der chemischen Bindung, auch in ähnlichen Verbindungen, die noch im Gange sind, werden Gegenstand weiterer Mitteilungen sein.

Rom, Chemisches Institut der Universität, den 19. April 1938. V. CAGLIOTI. G. GIACOMELLO.

## Ein Beispiel Brownscher Molekularbewegung.

Kürzlich machte CL. SCHAEFER[1] auf den Einfluß aufmerksam, welchen ein homogenes Magnetfeld auf die thermische Drehbewegung einer leitenden Kugel in einer Flüssigkeit ausübt, ein Einfluß, der unter durchaus zu verwirklichenden Bedingungen auch beobachtbar werden muß. Drehung im Magnetfeld erzeugt nämlich Wirbelströme, deren JOULEsche Wärme auf Kosten der kinetischen Energie geht. So ergibt sich zur Reibungsdämpfung, welche die Flüssigkeit ausübt, ein Zusatz proportional zur Leitfähigkeit $\sigma$ und dem Quadrat der zur Drehachse senkrechten magnetischen Feldkomponente $H$. Eine dazu parallele Komponente ist unwirksam.

Hier möchte ich in Fortsetzung seiner Überlegungen eine Folgerung ziehen, welche sich wohl kaum zur Beobachtung eignet, hingegen wegen ihrer Paradoxie interessant erscheint.

Wie SCHAEFER vereinfachen wir die Rechnung durch die Annahme einer festgelegten, durch den Kugelmittelpunkt gehenden Drehachse. Der Drehwinkel, gemessen von einer beliebigen Null-Lage, heiße $\varphi$. $I$ sei das Trägheitsmoment,

[1] CL. SCHAEFER, Ann. Physik **32**, 190 (1938); statt der Bezeichnung $F$ verwendet diese Veröffentlichung den Buchstaben $F'$.

$D$ das thermische Drehmoment, $-F\dot{\varphi}$ das Drehmoment der Dämpfung. Die Bewegungsgleichung lautet:

$$I\ddot{\varphi} = -F\dot{\varphi} + D.$$

Wir wollen nun zeigen, daß wie $F$ auch $D$ einen magnetischen Anteil hat. In Erinnerung an ältere Betrachtungen aus der Theorie der Molekularbewegung integrieren wir diese Gleichung von einer Zeit o, zu der wir $\varphi = 0$ annehmen, bis zur Zeit $\tau$:

$$\int_0^\tau D\,dt = I(\dot{\varphi} - \dot{\varphi}_0) + F\varphi.$$

Dann quadrieren wir und dividieren durch $\tau$:

$$\frac{1}{\tau}\left[\int_0^\tau D\,dt\right]^2 = I^2\frac{(\dot{\varphi}-\dot{\varphi}_0)^2}{\tau} + 2IF\frac{\varphi(\dot{\varphi}-\dot{\varphi}_0)}{\tau} + F^2\frac{\varphi^2}{\tau}.$$

Schließlich bilden wir das Mittel über viele derartige Zeitabschnitte und lassen $\tau$ mehr und mehr wachsen. Rechts fallen dabei die Summanden fort, deren Zähler im Mittel Null ergeben oder doch unter endlichen Grenzen bleiben. Bestehen bleibt nur das Glied mit $F^2$, weil nach SCHAEFER

$$\frac{\overline{\varphi^2}}{\tau} = \frac{2}{F}kT$$

ist ($k$ ist die BOLTZMANNsche Konstante, $T$ die absolute Temperatur). Das Ergebnis lautet:

$$\frac{1}{\tau}\left[\int_0^\tau D\,dt\right]^2 = 2FkT.$$

Wie man leicht erkennt, gilt es mit genügender Genauigkeit, sobald $\tau$ groß ist gegen die Abklingungszeit $I/F$. Es beweist, daß gleichzeitig mit $F$ auch $D$ einen vom Magnetfeld herrührenden Zusatz erhält.

Denken wir uns nun die Kugel, deren Radius $R$ heiße, statt in einer Flüssigkeit im leeren Raum, so verschwindet in $F$ der von der Reibung herrührende Summand; es bleibt nach SCHAEFER das magnetische Glied

$$F = \frac{\pi}{15}\sigma R^5 H^2$$

($\sigma$, $H$ sind hier elektromagnetisch gemessen). Also gilt: *Im leeren Raum zeigt eine leitende Kugel thermische Drehbewegung, sofern man ein Magnetfeld auf sie wirken läßt.* Die Voraussetzung einer vorgegebenen Drehachse können wir nun fallen lassen; es treten dann Drehungen um zeitlich wechselnde, aber immer zum Magnetfeld senkrechte Achsen auf.

Verständlich wird dieses Ergebnis, sobald man an die thermische Unruhe der elektrischen Strömung in jedem Leiter denkt. In der Kugel treten eben Kreisströme auf, welche ihr ein magnetisches Moment verleihen. Fließen sie in Ebenen senkrecht zum Felde, so hat das Moment die Richtung oder Gegenrichtung des Feldes, ergibt also mit diesem kein Drehmoment; anders aber bei Kreisströmen, deren Ebene die Feldrichtung enthält. Die Erhaltung des Drehimpulses wahrt das Drehmoment, welches gleichzeitig auf die das Feld erzeugenden Apparate wirkt und welches dem Erstgenannten entgegengesetzt gleich ist. Ohne das Feld freilich verlangte dieser Erhaltungssatz konstante Drehgeschwindigkeit, wenigstens, sofern man, wie hier geschehen, die Masse der Elektronen gegen die der Kugel vernachlässigt.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Physik, den 9. Mai 1938. M. v. LAUE.

## Besprechungen.

HALLA, FRANZ, und HERMANN MARK, **Leitfaden für die röntgenographische Untersuchung von Kristallen.** Leipzig: Joh. Ambr. Barth 1937. XV, 354 S. und 164 Abbild. 15 cm × 23 cm. Preis brosch. RM 28.—, geb. RM 30.—.

Die vorliegende Monographie unterscheidet sich von sämtlichen anderen Büchern, die in das Gebiet der Röntgenographie einführen, in einem Punkte wesentlich: Während nämlich die anderen Werke nach einer Darstellung streben, die auch dem Unkundigen die Einarbeitung ermöglicht, verzichten die Verff. bewußt darauf. Sie wenden sich vielmehr in erster Linie an den Fachmann, dem sie „einen auf Vollständigkeit zielenden Leitfaden" in die Hand geben wollen, der ihm insbesondere die Mühe des Literaturstudiums abnimmt, wenn er von irgendwelchen besonderen experimentellen Verfahren Gebrauch machen oder sich über Fragen der Auswertung unterrichten will.

Der Stoff ist in die folgenden Kapitel eingeteilt: I. Die Röntgenstrahlen, II. Röntgenspektroskopie, III. Kristallgeometrischer Teil, IV. Die röntgenographischen Methoden, V. Intensitätsbestimmungen, VI. Bestimmung der Strukturparameter aus Intensitätsmessungen, VII. Bestimmung der Textur von Kristallhaufwerken (statistische Anisotropie), VIII. Bestimmung von Größe und Form kleiner Kristallite, IX. Hilfsapparate.

Im 1. Kapitel finden sich Angaben über Entstehung und Eigenschaften der Röntgenstrahlen und über ihre Erzeugung. Es werden die gebräuchlichsten Schaltungen von Transformatoren, der Bau von Röntgenröhren, Hochvakuumpumpen und was sonst noch zum Betrieb einer Röntgenanlage gehört, beschrieben. Im 2. Kapitel werden das BRAGGsche Gesetz und die Abweichungen davon besprochen. Dann folgt eine Beschreibung der spektroskopischen Apparaturen und schließlich der Analysenverfahren (Emissionsanalyse, Absorptionsanalyse). Im 3. Kapitel finden sich Angaben über die Benützung des Goniometers sowie über stereographische und gnomonische Projektionen. Weiterhin enthält es sehr nützliche Formeln der Gittergeometrie im weiteren Sinne des Wortes (auch reziprokes Gitter nebst Anwendungen). Im 4. Kapitel werden die Drehkristallmethode, das Konvergenzverfahren nach KRATKY, die Röntgen-Goniometer-Verfahren, die Pulvermethode, die Laue-Methode sowie die SEEMANNschen Weitwinkeldiagramme behandelt. Im 5. Kapitel werden die Faktoren besprochen, die die Intensität der Reflexe beeinflussen (Polarisation, Atomfaktor, Häufigkeitsfaktor, Extinktion, integrales Reflexionsvermögen u. dgl.). Darauf folgen Angaben über die experimentelle Ermittlung des integralen Reflexionsvermögens. Im 6. Kapitel werden die mannigfachen Methoden der Parameterbestimmung systematisch behandelt einschließlich des Verfahrens der Fourier-Analyse. Das 7. Kapitel enthält außer dem durch die Überschrift gekennzeichneten Stoff noch Angaben über die Bestimmung der Translationsgruppe aus Texturdiagrammen. Im Kapitel 8 wird auf sämtliche Verfahren, die zur Bestimmung von Kristallitgrößen und -formen ausgearbeitet sind, ausführlich eingegangen. Das Kapitel 9 umfaßt nur $1^1/_2$ Seiten und enthält einige kurze Hinweise. In einem Anhang finden sich schließlich noch einige einfache mathematische Formeln.

Diese rohe Inhaltsangabe läßt erkennen, daß die Verff. alle wichtigen Dinge berücksichtigt haben, insbesondere, wenn man beachtet, daß hier Einzelheiten des Inhaltes nicht angeführt werden können. Zur näheren Charakterisierung sei beispielsweise erwähnt, daß die Beschreibung der Pulvermethode mit allen Variationen, Hoch- und Tieftemperaturkammern usw. einen Umfang von etwa 50 S. beansprucht. Man muß den Verff. dankbar sein, daß sie mit großer Mühe und Sorgfalt alles zusammengetragen haben, was für den Forscher wesentlich ist, so daß es ihnen in der Tat gelungen ist, die gestellte Aufgabe, dem Fachmann eine vollständige Übersicht des Vorhandenen zu geben, restlos zu lösen. (Die Zahl der Zitate beträgt 895.)

Leider findet sich diese Vollkommenheit nicht auch immer in der Art der Darstellung. Dafür einige Bei-

spiele: Auf S. 14 liest man: „Die Berührung einer beiderseits an Hochspannung liegenden Röhre ist ungefährlich, da nur ihre Aufladungskapazität wirksam wird." Der Satz ist recht mißverständlich. Er wird auch durch den Zusammenhang, in dem er sich befindet, nicht gemildert. Der auf S. 97 gegebene Ratschlag: „Zerfließliche Kristalle werden in einem Strom eines hygroskopischen Gases exponiert" nützt wenig, wenn man diesen schönen Stoff nicht richtig beim Namen nennt. (Dem Ref. ist kein geeignetes hygroskopisches Gas bekannt.) Die Angaben auf S. 157, daß bei Kristallitgrößen unter $10^{-5}$ cm im Debye-Scherrer-Diagramm „breite, verwaschene Linien" auftreten und daß „Größen bis zu $10^{-6}$ cm ... durch Verwendung noch kürzerer Wellen oder durch die äußerst kurzen de Broglie-Wellen der schnellen Elektronen sichtbar gemacht werden" können, sind nicht richtig. Bei Kristallitgrößen von $10^{-5}$ cm findet man noch recht scharfe Interferenzlinien, und eine stärkere Verbreiterung beginnt erst bei Teilchengrößen *unter* $10^{-6}$ cm, während man Elektronenwellen erst bei Teilchen von etwa den Abmessungen $1-2 \cdot 10^{-7}$ cm benötigt. Die Ausführungen über den Kettenfaktor auf S. 215/16 sind auch für den Fachmann reichlich unklar, zum Teil deswegen, weil die Bezeichnungen in den Formeln mit ziemlicher Willkür verwendet werden, zum Teil auch, weil die Bezeichnungen der Formeln nur mangelhaft erklärt sind. So wird z. B. auf S. 215 unten ein Parameter $c$ eingeführt. Wenig später bedeutet in der Formel $\Sigma = A \sin 2\pi c t/\lambda$ die Größe $c$ die Lichtgeschwindigkeit (was schließlich noch leicht zu merken ist). Jedoch hat das in der eben genannten Formel eingeführte $A$ 4 Zeilen weiter in der Gleichung (228): $A = (J_1^2 + J_2^2)^{1/2}$ schon wieder eine ganz andere Bedeutung. (Exakter wäre es auch, die letztere Gleichung in der Form $A =$ konst. $(a_n^2 + b_n^2)^{1/2}$ zu schreiben, wodurch der Anschluß an die Koeffizienten der darauf folgenden Fourier-Reihe besser gegeben würde.) In Gleichung (229) endlich kommen Größen $\delta_1$, $\delta_2$, $Q$ und $R$ vor, die im Text überhaupt nicht erwähnt sind. $Q$ und $R$ findet man schließlich in Fig. 108 — auf die aber dabei nicht verwiesen wird — als Strecken eingezeichnet, während $\delta_1$ und $\delta_2$ auch in der Figur nicht auftreten. Mit etwas Spürsinn kommt man dann darauf, daß vielleicht die in der Figur angegebenen Strecken $\vartheta_1$ und $\vartheta_2$ mit den Größen $\delta_1$ und $\delta_2$ der Gleichung identisch sein sollen. Das ist nicht ganz leicht, weil bei der Ableitung der Formeln in keiner Weise auf die Figur Bezug genommen wird. Außerdem ist es wahrscheinlich, daß der statt $\delta_2$ stehende Buchstabe $\vartheta_2$ an falscher Stelle in die Figur eingezeichnet ist. Ob es schließlich glücklich ist, die wahrscheinlich falsche Strukturbestimmung des Gipses als Beispiel für die Parameterbestimmung zu besprechen (wobei dann statt Gips das fiktive Sulfat $X^{II}SO_4 \cdot 2\,H_2O$ eingeführt wird), mag dahingestellt sein. Dem Ref. scheint jedenfalls die Überzeugungskraft des Beispieles dadurch zu leiden.

Diese vielleicht ein wenig willkürlich herausgegriffenen Beanstandungen lassen erkennen, daß das an sich ausgezeichnet angelegte Werk gewisser Verbesserungen fähig ist, die seine Brauchbarkeit noch weiter erhöhen können.

Zum Schluß noch einige Worte zur äußeren Form: Um den Preis des Buches niedrig zu halten, wurde Platz gespart dadurch, daß für häufig gebrauchte Worte und für Zitate weitgehend Abkürzungen benützt wurden. Namensnennungen sind — von ganz verschwindenden Ausnahmen abgesehen — stets durch die zugehörige Nummer des Literaturverzeichnisses ersetzt. (Also z. B.: „Nach [648, 654] lassen sich nach dieser Methode die inneren Spannungen ... bestimmen".) Die Abkürzungen für häufig gebrauchte Worte sind fast durchweg so glücklich gewählt, daß man sich ohne weiteres hineinfindet. Weniger glücklich scheint dem Referenten die Unterdrückung der Autorennamen. Gerade der Name des Autors sagt dem Fachmann häufig schon allein, ob es sich um eine Arbeit handelt, die er kennt, oder ob es sich um ein Verfahren handelt, für das er Interesse hat. Das jedesmalige Nachschlagen im Literaturverzeichnis wirkt da ziemlich störend, zumal auch Standardwerke, wie beispielsweise die Internationalen Tabellen nur als Nummer im Text zu finden sind.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Die Verff. geben eine Übersicht über das Vorhandene, die sehr gut angelegt und bezüglich ihrer Vollständigkeit ausgezeichnet ist. Das Buch stellt daher trotz der gerügten Mängel für den Fachmann, der bei seinen Arbeiten auch die neuesten Forschungsergebnisse zu berücksichtigen hat, ein sehr willkommenes und sehr nützliches Hilfsmittel dar.

Auf Wunsch der Verff. folgt noch ein von ihnen zur Verfügung gestelltes Verzeichnis der Druckfehler:

S. VIII: Unter F) Lauemethode: statt „a) Anwendung" kommt „*7. Anwendung*".

S. 83: Nach Gleichung (78) soll es heißen: „wobei $L = 6{,}0954 \cdot 10^{23}$".

S. 85: Letzte Spalte der Tabelle sollen die letzten Zeilen folgende Änderung erfahren:
bei hexagonal: $4/3\,a_1^2[h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2 + \cdots]$,
bei rhomboedrisch: in den Klammerausdrücken + statt −,
bei kubisch: $1/a^2$ statt $1/a^3$.

S. 88 soll es im Beispiel heißen:
$Q_8 + Q_4 = 93{,}0 + 61{,}5 = 154{,}5$,
$Q_8 - Q_4 = 31{,}5$,
$Q_{h'k'0} = 24{,}8\,h'^2 + 53{,}7\,k'^2 + 15{,}75\,h'k'$,
$Q_{h'k'l'} = 24{,}8\,h'^2 + 53{,}7\,k'^2 + 69{,}6\,l'^2 + 15{,}75\,h'k' + 6{,}9\,k'l'$,
„endlich ist $2(Q_2 + Q_5) = 188{,}8 \sim Q_{12} = 188{,}0$; ..."

S. 175: Zeile 11 v. o. ließ (157) statt (158).

S. 178: In der zweiten Tabelle unter 002 $\beta$ bei „Verschiebung $\times 2$" lies „179,74" statt „179,44".

S. 207: Statt „a) Anwendung" kommt „*7. Anwendung*".

S. 211: In Formel (219) entfällt „*s, t*" über dem zweiten Summationszeichen.

S. 233: Zeile 7 v. u. lies „qualitativ" statt „quantitativ".

S. 241: Legende zu Fig. 115: „zentrische" statt „exzentrische".

S. 251: Zeile 15 v. o. lies Fig. 122 statt Fig. 113.

S. 254: Zeile 10 v. o. lies „Metol" statt „Methol".

S. 270: Nach Gleichung d) lies „mit $l =$ ungerade" statt „mit $u =$ ungerade".

S. 330: Fig. 164 lies $\psi$ statt $\varphi$,
Zeile 2 v. u. „$m = x^2/n$" statt „$x^2/m$".

R. Brill, Heidelberg.

KROMPECHER, STEFAN, **Die Knochenbildung.** Jena: Gustav Fischer 1937. XII, 150 S. und 101 Abbild. 17 cm × 26 cm. Preis brosch. RM 12.—.

Diejenigen, welche der Auffassung sind, daß in der anatomischen Wissenschaft Funde von grundsätzlicher Bedeutung nicht mehr zu machen seien, würden eines anderen belehrt werden, wenn sie die Schrift Krompechers zur Hand nehmen und sehen würden, was sich auch heute noch auf einem „bekannten" Gebiet, wie dem der Knochenentwicklung, an neuen und wesentlichen Ergebnissen gewinnen läßt. Ich habe hier die angenehme Pflicht, in diesem Referat die engere und weitere Fachwelt nachdrückiich auf diese ausgezeichnete Arbeit Krompechers und seines chirurgischen Mitarbeiters Dr. Sandor Pernyész hinweisen zu können. Krompecher gibt neue Befunde und Theorien über die Geschehensabläufe bei der Knochenbildung,

und sein ungarischer Landsmann verwertet die Vorstellung KROMPECHERS für die Praxis der Knochenbruchheilung. So ist das Buch auch für den Praktiker von größtem Wert, doch glaube ich, daß kein Biologe, der etwas tiefer in die Grundsätze von der kausalen Genese des Skeletapparates eindringen will, an dieser Arbeit vorübergehen kann.

Sie basiert auf vierjährigem Studium des in Dingen des Bindegewebs- und Skeletapparates wohlbewanderten Forschers, der seinen Erfolg in diesem Fall außer dem guten Ansatz in seinen Fragestellungen auch einer Histotechnik verdankt, nämlich dem Verfahren von W. RUPPRICHT (1913), welches verschiedene Schäden älterer, mit Entkalkung verbundener Techniken vermeidet und als eine kombinierte Schliff- und Färbemethode entschiedene Vorteile für die mikroskopische Beurteilung der zellulären Elemente und ihrer Zusammenhänge im Knochen bewiesen hat. Indem der Verf. diese Technik für die Analyse auch des sich *bildenden* Knochen anwandte, gelang es ihm zugleich wichtige Feststellungen über den Zusammenhang von mechanischer Beanspruchung und Art der jeweiligen Knochenbildung zu ermitteln, so klarer Zusammenhänge, daß sie der Chirurg sinngemäß zur Richtschnur für seinen Behandlungsplan nehmen kann, um ein wirklich quantitativ hochstehendes Heilungsergebnis beim regenerierenden Knochen zu erzielen. Die Arbeit greift darüber hinaus auch in pathologisch-histologische Gebiete hinein, z. B. in das Problem der Rachitis, der hyperplastischen Knochenbildung, der osteogenen Tumoren u. a. m.

Im ersten Abschnitt über die *normale* Knochenbildung fügt der Verf. dem scheinbar bekannten Bild der primären und sekundären Knochenbildung eine ganze Anzahl neuer Züge ein: z. B. über die frühen Vorgänge der Auflösung des Knorpelmodells durch Chondroklasten, ferner über die früheste Bildung des Knochenmarks aus eingedrungenen Mesenchymderivaten. Im Gegensatz zur Dekalzinierungsmethode erlaubte diejenige RUPPRICHTS auch die Genese der mit vielen Ausläufern versehenen Osteocyten aus den apolaren Osteoblasten ausgezeichnet zu studieren; die Ausläufer wachsen nicht etwa aktiv aus, sondern werden während der Abscheidung der Knochengrundsubstanz passiv ausgezogen. Hervorragend gute Mikrophotogramme und didaktisch sehr gute, wenn auch nicht immer gerade schöne Schemata erläutern diese Vorgänge in allen Einzelheiten. Die auf Knorpelresten abgelagerte Grundsubstanz erweist sich gegenüber der einfach brechenden Knorpelgrundsubstanz als doppelbrechend (Kalkeinlagerung in *gespannte* Grundsubstanz). Knochenablagerung auf *knorpeliger* Basis findet stets dort und nur dort statt, wo der verknöchernde Teil durch *Druck* in Anspruch genommen ist. Auf *knorpeliger* Basis entstandener Knochen ist, mit einziger Ausnahme der Labyrinthkapsel, stets *spongiös*.

In einem weiteren Kapitel, das sich mit der Knochenbildung auf *bindegewebiger* Grundlage (desmale Knochenbildung) befaßt, sind die wichtigsten Ergebnisse kurz folgende: Alle periostal abgeschiedenen Knochenteile sind auf desmaler Basis geworden. Wo wachsende Flächen einem *Zug* ausgesetzt sind, geht die Knochenbildung stets über ein *desmales* Vorstadium. Desmal gewordener Knochen enthält stets Beimengungen reifer, eingemauerter, kollagener Faserbündel (Sharpey-Fasern) die je nach dem histologischen Charakter des Bindegewebes in verschiedenster Weise im Knochen angeordnet sein können, aber immer den Richtungen des Zuges entsprechen (bandartig, geflechtartig und in allen Übergängen). Zwischen den Faserbündeln liegen Reserveosteozyten, die zu gegebener Zeit osteogenetisch wirken werden. Für solche knochensubstanzbildenden Zellen prägt KROMPECHER ganz allgemein den Ausdruck „Zytoosteone". An sehr klaren Mikrophotographien und diesen gegenübergestellten Schemen erläutert KROMPECHER eine große Anzahl verschiedener desmal gewordener Knochentypen. Dabei erkennt man: *desmaler* Knochen ist stets *lamellär* gebaut, niemals spongiös.

An *„neutralen"* Stellen, die weder besonderem Zug noch Druck ausgesetzt sind, erfolgt die Knochenbildung weder chondral noch desmal, sondern *„primär angiogen"*. Solcher *angiogene* Knochen enthält außer den Zytoosteonen nur Kapillaren und ist insofern homogen, als er weder Knorpelreste noch eingemauertes Bindegewebe in sich enthält. Auch von diesem Knochentyp wird eine ganze Anzahl von Sorten abgebildet.

Die folgenden Kapitel sind der *Anwendung* der reichen Befunde gewidmet: wo ist an einem besonderen Knochen, z. B. einem Wirbel, die eine oder die andere Art der Osteogenese auffindbar, wie und wo erzwingen besondere statische und dynamische Verhältnisse diesen oder jenen Bildungstyp? Ein Referat vermag die Reichhaltigkeit der Gedanken und Funde hier ebensowenig im einzelnen mitzuteilen wie bezüglich des folgenden Abschnittes, der die Zellularhistologie des Zytoosteons behandelt, ein Kapitel übrigens, das wiederum prachtvoll illustriert ist. Es folgt das Studium der *regenerativen* Knochenbildung mit der Analyse der Vorgänge bei der *Kallusbildung*, das durch zahlreiche sinnvoll eingerichtete Experimente unterbaut ist und schließlich mit logischer Schärfe die Richtlinien für die Frakturbehandlung vorschreibt: wo heilende Knochen zugfest werden sollen, operativ erzwungener Zug, wo druckfest, Druck auf die Frakturflächen! Wie das technisch im einzelnen zu handhaben ist, schildert PERNYÉSZ und erweist die Erfolge seiner Technik an Hand zahlreicher Röntgenbilder aus der Praxis.

Nach eingehenden Betrachtungen über pathologische Knochenbildungen schließt das Werk mit einer Darstellung des technischen Verfahrens nach RUPPRICHT. Ein reiches Literaturverzeichnis ist angefügt. Man darf dem Autor zu dieser prachtvollen Arbeit wirklich Glück wünschen, um so mehr, als es ihm, was nicht vielen vergönnt sein dürfte, gelang, unmittelbar aus diesen Laboratoriumsstudien heraus die Beziehung zur Heilung des kranken Menschen herzustellen. So spricht das Werk einen *großen* Leserkreis an, dem reicher Genuß und erstklassige sachliche Belehrung sicher sind.

H. BAUTZMANN, Hamburg.

VON FREYBERG, BRUNO, **Thüringen.** Geologische Geschichte und Landschaftsbild. (Schriften des Deutschen Naturkundevereins, Neue Folge, Bd. 5.) Oehringen: Hohenlohesche Buchhandlung Ferd. Rau 1937. 160 S. und 252 Abbild. 16 cm × 24 cm. Preis geb. RM 3.85.

Nach kurzem Überblick über die erdgeschichtliche Entwicklung Thüringens werden unter Beigabe eines vortrefflichen Bildmaterials in erdgeschichtlicher Folge die Landschaften Thüringens und ihre geologischen Probleme dargestellt. Es ist eines der besten Heimatbücher, die je erschienen sind, und nicht nur dem Fachkollegen wertvoll, sondern für jeden geeignet, der in der Geologie die unbestrittene Grundlage jeder Heimatkunde sieht. Es kann nur gewünscht werden, daß dieses Buch in möglichst viele Hände kommt. L. RÜGER, Jena.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: FRITZ SÜFFERT, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G in Leipzig.